

BIDRAG TILL KÄNNEDOMEN OM
UNDERSVAFVELSYRLIGHETENS ORGANISKA DERIVATER

AF

ALFRED WAHLSTEDT,

FIL. LICENTIAT SK.

AKADEMISK AFHANDLING, SOM MED VIDTBERÖMDA FILOSOFISKA FAKULTETENS VID LUNDS
UNIVERSITET TILLSTÅND KOMMER ATT OFFENTLIGEN FÖRSVARAS Å KEMISKA LÄROSALEN
LÖRDAGEN DEN 4 DECEMBER 1880 KL. 10 F. M.



LUND 1880.

FR. BERLINGS BOKTRYCKERI OCH STILGJUTERI.

Såsom den förste upptäckaren af undersvafvelsyrligheten bör Chaussier nämnas, som 1799 vid glödning af svafvelsyradt natron med kol för sodaberedning fann denna syras natronsalt. Men redan 1718 hade Stahl iakttagit den rödgula vätska, som uppstår, då man löser jern i svafvelsyrlighetsvatten, och hvilken består af svafvelsyrad, svafvelsyrlig och undersvafvelsyrlig jernoxidul, utan att likväl närmare undersöka den, hvilket först skedde efter Chaussier's förutnämnda upptäckt af syrans natronsalt. Vauquelin lärde att bereda det genom kokning af svafvelsyrligt natron med svafvel, ansåg det såsom svafvelhaltigt svafvelsyrligt natron och kallade syrans salter "sulphites sulfurés." Så betraktades de äfven, ända tills Gay-Lussac 1813 framställde den åsigten, att de innehöllo en ny syra, en lägre oxidationsgrad af svaflet än svafvelsyrligheten, hvilken nya syra han kallade "acide hyposulfureux". Kœne var den förste, som uppfattade syran som ett derivat af svafvelsyran.

Svårare var att komma på det klara med syrans konstitution, om dess anhydrid S^2O^2 skulle betraktas som sulfiden af svafvelsyrans radikal eller som oxiden af en mera svafvelhaltig, som $SO^2.S$ eller som $S^2O.O$. I nyare tid hafva flera undersökningar blifvit gjorda i denna riktning. Det är å ena sidan Professor Blomstrands upptäckt af undersvafvelsyrlighetens organiska derivater, samt å andra sidan Buntes af dess etersalter med alkoholradikaler, hvarigenom denna syras konstitution kan sägas hafva blifvit till fullo ådagalagd.

Buchanan¹⁾ sökte först ernå klarhet i frågan, fastän utan att fullständigt lyckas. Undersvafvelsyrlig blyoxid, fälld med blyacetat ur Na^2O , S^2O^2 och torkad vid 100° , uppvärmdes med 2 molekyler fosforpentaklorid i en retort med uppåtvändt kylrör, hvilken apparat tillät uppfångandet i vatten af de under reaktionen uppträdande gaserna och sedan med en ringa förändring de flytande produkternas öfverdestillering och fraktionering. Retortåterstod blef klorbly. Gaserna voro svafvelsyrlighet och klorväte. Destillatets alla fraktioner, som gingo öfver mellan 60° — 120° , sönderdelades med vatten, hvarvid under afskildjande af något svafvel vattenlösningen af samtliga visade sig innehålla SO^2 , HCl och $\text{H}^3.\text{O}^3.\text{PO}$. Alltså bestodo de flytande produkterna enligt författarens åsigt af SOCl^2 , POCl^3 och en S, P, Cl innehållande substans. Af dessa resultater kunde författaren ej draga någon tillförlitlig slutsats angående undersvafvelsyrlighetens konstitution. Uppkomsten af SO^2 i gasform föreföll honom egendomlig och förklarades genom en möjlig vattenhalt i PbO , S^2O^2 . Frånvaron af svafvelsyra i destillationsprodukternas vattenlösning låter honom antaga, att undersvafvelsyrligheten ej kan betraktas som en "svafvelsyra, hvori en hydroxyl är ersatt af en hydrosulfoxyl, då vid behandlingen med PCl^5 föreningen SO^2Cl^2 (klorsulfoxyl) borde uppkommit och vid dess sönderdelning med vatten svafvelsyra."

I sin afhandling "Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels"²⁾, i hvilken Prof. Blomstrand äfven framställde sina teorier om svaflets atomvärde i de olika syrorna, granskade han Buchanans ofvan anförda arbete och fann deri snarast ett stöd för åsigten, att undersvafvelsyrligheten skulle hafva formeln $\text{H}^2.\text{O}^2.\text{S}^2\text{O}$. Ty om reaktionen, såsom författaren säger, verkligen förgick normalt, måste förloppet hafva varit: $\text{Pb.O}^2.\text{S}^2\text{O} + 2\text{PCl}^5 = \text{PbCl}^2 + 2\text{POCl}^3 + \text{S}^2\text{OCl}^2$, hvilken sednare kropp, med vatten sönderdelad, skulle gifva upphof åt HCl , SO^2 och S. ($\text{S}^2\text{OCl}^2 + \text{H}^2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{SO}^2 + \text{S}$). Men å andra sidan måste äfven under antagande af formeln $\text{H}^2.\text{OS}.\text{SO}^2$ samma sönderdelningsprodukter kunna uppstå: $\text{Pb.OS.SO}^2 + 2\text{PCl}^5 = \text{PbCl}^2 + \text{POCl}^3 + \text{PSCl}^3 + \text{SO}^2\text{Cl}^2$, "då de två sistnämnda föreningarne vid destillationen lätt kunnat omsätta sig till POCl^3 och S^2OCl^2 och alltså äfven efter formeln $\text{H}^2.\text{OS}.\text{SO}^2$ ingen klorid af svafvelsyran kunnat uppstå."

¹⁾ J. Y. Buchanan: Ueber die Einwirkung von fünf-fach Chlorphosphor auf unterschweflig-saures Blei. Berliner Berichte III sid. 485.

²⁾ Berliner Berichte III sid. 957.

På syntetisk väg i st. f. på analytisk, som Buchanan gjort, sökte nu Prof. Blomstrand att komma till afgörandet af undersvafvelsyrlighetens konstitution och lät i sådant ändamål toluolsulfonklorid inverka på kaliumsulfhydrat, då kalisaltet af en ny organisk syra uppstod, hvilken syra var en fullkomlig motsvarighet af undersvafvelsyrligheten, ehuru till följd af sulfonkloridens konstitution tillhörande de s. k. kopplade föreningarna. Reaktionen förlopp på följande sätt: $2K.S.H + C^7H^7SO^2Cl = C^7H^7SO^2.S.K + H^2S + KCl$. Sålunda skulle ett amfogen svafvel binda å ena sidan den intraradikala SO^2 , å andra sidan metallen. Härför talade de salters beständighet, hvars baser hafva stark frändskap till svafvel.

Hvad atomvärdet på de två svafvelatomerna angår, antar författaren den ena sexvärdig och den andra tvåvärdig: $C^7H^7\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}.K$.

Vidare har Spring¹⁾, föranledd af sina mot Blomstrands uppfattning stridande åsigter om svaflets atomvärde, i det han anser det beständigt 2-värdigt²⁾ underkastat dessa föreningar en ny undersökning och dervid funnit, att reaktionen försiggick i 2 stadier, i det att svafvel i början afskildes och sedan raskt upplöstes igen. Hans experimenter gjordes med benzolföreningen: 1) $C^6H^5\overset{II}{S}.O.O.Cl + K^2S = C^6H^5\overset{II}{S}.O.O.K + KCl + S$; 2) $C^6H^5\overset{II}{S}O^2.K + S = C^6H^5\overset{II}{S}O^2.\overset{II}{S}.K^3$). Vid hastig affiltrering af vätskan, innan svaflet hann att upplösas, fann han benzolsulfinsyradt salt i lösningen, och vid digestion af svafvel med sist nämnda salt, som han framställt af natriumamalgam och benzolsulfonklorid, upptogs svafvel under bildning af benzolthiosulfonsyradt salt.

Dessa reaktioner anser författaren såsom viktiga argumenter mot Blomstrands uppfattning, ty säger han "es ist nicht einzusehen, warum sich der Schwefel zuerst ausscheiden sollte, um dann wieder genau an den Ort zu gehen, an den er gleich von Anfang hätte treten müssen," samt vidare: "Jetzt wird, wenigstens für diere Säuren, auch ein Valenzwechsel des Schwefels unwahrscheinlich, denn man wird kaum annehmen können, dass bei der Blomstrandschen Reaction in einer und derselben Operation der sechswerthige Schwefel erst in vierwerthigen übergehe, um sich sofort wieder in Sechswerthigen zu verwandeln."

¹⁾ Berliner Berichte VII sid. 1157.

²⁾ Enligt detta antagande kunna alla svafvelföreningar förklaras, men man måste då, som Blomstrand i sin "Chemie der Jetztzeit" sid. 157 påpekar, bortse från dessa förenings förhållande till reaktionsmedel.

³⁾ Enligt Blomstrands uppfattning af atomvärdet skulle dessa formler skrivas: $C^6H^5\overset{VI}{S}O^2Cl + K^2S = C^6H^5\overset{IV}{S}OOK + KCl + S$; $C^6H^5\overset{IV}{S}OOK + S = C^6H^5\overset{VI}{S}O^2.\overset{II}{S}K$.

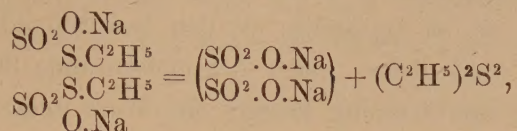
Hvad den första invändningen beträffar, så tror jag, att reaktionen just för-
löper enligt de vanliga kemiska lagarna, då svaflet först faller ut. Den an-
dra anmärkningen anser jag vara af lika litet värde, ty liksom vätesvafvan H_2S
under utfällning af svafvel verkar reducerande, så ock här kaliumsulfiden. Sul-
fonkloriden med sitt sexvärdiga svafvel reduceras af kaliumsulfiden under ut-
fällande af dess S till den med 4-värdigt svafvel försedda sulfinsyran, som förenar
sig med en atom af basen till neutralt salt. Först vid fortsatt uppvärmning
upptages det utfallna svaflet med förnyad omändring af atomvärdet.

Detta, som Spring anser så osannolikt, förefaller, när man nemligen icke
förnekar hvarje vexling i atomvärdet, ingalunda onaturligt, isynnerhet när man
har med en sådan kropp att göra som svafvel. T. o. m. det starkt 2-ato-
miga barium vexlar ju sitt atomvärde vid svag glödning af dess oxid i
luften, BaO blir BaO^{IV} för att vid något starkare glödning åter vexla, åter
bli BaO . $3(\text{K.O.Cl})$ blir vid lösningens blotta uppvärmning sönderdeladt i
 $2\text{KCl} + \text{K.O.ClO}^2$, många andra fakta att förtiga såsom manganens vex-
lande atomvärde vid superoxidens behandling med saltsyra.

Bunte ¹⁾ utgick från det antagandet, att om formeln för undersvafvel-
syrligt natron vore $\text{Na}^2.\text{OS.SO}^2$ eller $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{S.Na} \\ \text{O.Na} \end{smallmatrix}$, så skulle den vid svafvel
bundna metallatomen lätt kunna utbytas mot någon organisk radikal, och
genom den sålunda uppkomna nya kroppens sönderdelningsprodukter under-
svafvelsyrlighetens sammansättning utrönas. Så var äfven förhållandet. Han
uppvärmd eethylbromid med en vattenlösning af $\text{Na}^2.\text{OS.SO}^2$ i en retort med
uppatvänt kylrör. Sedan reaktionen efter få timmars förlopp försiggått, af-
dunstades till torrhet, hvarefter analysen på det med alkohol extraherade saltet
utvisade den empiriska formeln $\text{C}^2\text{H}^5\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}$. Reaktionen skulle således hafva
försiggått enligt formeln $\text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{S.Na} \\ \text{O.Na} \end{smallmatrix} + \text{C}^2\text{H}^5\text{Br} = \text{SO}^2 \begin{smallmatrix} \text{S.C}^2\text{H}^5 \\ \text{O.Na} \end{smallmatrix} + \text{NaBr}$. Såsom be-
vis härför anföras saltets sönderdelningsprodukter. Vid kokning af den något sur-
gjorda lösningen utvecklades merkaptan, och sedan kokningen fortsatts, så länge
någon lukt deraf förmärktes, erhöles vid tillsats af klorbarium blott hälft-
ten af det i substansen från början befintliga svaflet fäldt som svafvelsyrad
baryt. Alltså försiggår sönderdelningen på det från början väntade sättet:

¹⁾ Berliner Berichte VII sid. 646.

$\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{S.C}^2\text{H}^5 \\ \text{O.Na} \end{smallmatrix} + \text{H}^2\text{O} = \text{C}^2\text{H}^5\text{SH} + \text{NaH.O}^2.\text{SO}^2$. Den organiska radikalen visade sig vara bunden vid svafvel. Detta erfors! äfven vid torr destillation af saltet vara förhållandet. Sönderdelningen, som försiggick enligt följande formel:



började redan vid 100°, och vid stegrad hetta öfverdestillerade etylbisulfiden fullkomligt färglös, under det på samma gång det undersvafvelsyrade natronet sönderföll i svafvelsyrlighet och svafvelsyradt salt, som ensamt var retortåterstod. Undersvafvelsyrlighetens anhydrid S²O² har således genom dessa undersökningar bekräftats vara sulfiden af svafvelsyrans radikal, hvilket redan genom Blomstrand och Spring visats.

Att dessa thiosulfonsyrade salter äro byggda på samma sätt som undersvafvelsyrlighetens eller dithionsyrlighetens, derför talar äfven deras stora öfverensstämmelse med de sednare. Liksom syror ur Na².OS.SO² afskilja svafvel, så är ock detta den mest karakteristiska reaktionen på de thiosulfonsyrade salterna. Under det att i förra fallet svafvelsyrlighet bildas, uppstår här sulfinsyra, en kopplad svafvelsyrlighet (sulfinsyrans lösning t. ex. rodnar först lackmuspapper, men bleker det sedan liksom svafvelsyrligheten). Alkalisalterna äro lättast framställbara af dithionsyrligheten, så ock af thiosulfonsyrorna. Dithionsyrlighetens kopparsalt är ännu icke isoleradt, blott känt som dubbelsalt, så förhåller sig ock med thiosulfonsyrornas, hvarjemte de äfven öfverensstämma derutinnan, att kopparoxidsaltet reduceras till oxidulsalt under liktidig bildning af tetrathionsyra i ena fallet och en deremot svarande organisk förening i andra. Dithionsyrligheten bildar 2 olika silfver-alkalidubbelsalter, ett lösligt och ett olösligt, alldeles samma förhållande har jag funnit vid thiosulfonsyrorna. De kunna äfven bildas på analogt sätt genom kokning af det svafvelsyrliga, respektive sulfinsyrade saltets lösning tillsammans med svafvel.

Deremot under det de undersvafvelsyrliga salterna vid upphettning i torr form och kokning af lösningen visa ett olika förhållande, beroende af basens olika egenskaper och t. o. m. vid kokning afgifva vätesvafva eller fälla svafvelmetall, om basen är fällbar med H²S, så uppstår, såsom på förhand kunde för-

modas, genom den organiska radikalens koppling med syran en i någon mon fastare förening, så att sönderdelningen i lösning vanligen stannar vid bildning af sulfinsyradt salt och afskiljande af svafvel ¹⁾. Ja, den fällning, som salpetersyrad silfveroxid frambringar i thiosulfonsyrade salters lösningar, således det olösliga dubbelsaltet, är så beständig, att den kan behandlas med utspädd salpetersyra utan att sönderdelas, under det motsvarande fällning i $\text{Na}^2\text{OS}\cdot\text{SO}^2$ t. o. m. vid lindrig nppvärmning hastigt blir svart under bildning af svafvelsilfver och af syror genast sönderdelas.

Härmed vill jag icke hafva sagt, att dessa föreningar i allmänhet äro beständiga. Tvärtom sönderfalla alla hittills undersökta, utom ofvannämnda silfverdubbelsalt lätt i sulfinsyradt salt och svafvel. Man måste operera med skyndsamhet och så mycket som möjligt afhålla luften. Luftpump med klocka är således oundgängligen nödig. Till arbetets försvårande bidrager ock den omständigheten, att barytsalterna till följe af en annan gång vid reaktionen, beroende på bariums ringa frändskap till svafvel, erhållits i ännu mindre kvantiteter eller icke alls, så att andra salter ej af dessa kunnat framställas.

Såsom ett direkt inlägg i fråga om undersvafvelsyrlighetens konstitution kan man betrakta framställandet af dessa nya föreningar i så mon, att de härleda sig från svafvelsyran. Sulfonkloriden är klorföreningen af en kopplad svafvelsyreradikal, erhållen vid de aromatiska föreningarna direkt ur svafvelsyra. De thiosulfonsyrade salternas radikal är således äfven härigenom bekräftad vara svafvelsyreradikalens sulfid. Således är tvisten om radikalerna $\text{S}^2\text{O}\cdot\text{O}$ och $\text{SO}^2\cdot\text{S}$ före Bunte löst genom prof. Blomstrands upptäckt af thiosulfonsyrorna, ehuru den förres bevis äro ännu mera påtagliga.

Jag vill nu öfvergå till redogörelsen för de arbeten, jag på prof. Blomstrands uppmaning företagit, och på samma gång begagna tillfället att egna honom en värnadsfull tacksägelse för de upplysningar jag erhållit och den välvilja, hvarmed han alltid understött mig.

¹⁾ Undantag härifrån bilda lösliga silfver-alkalidubbelsalter. Åtminstone iakttaget vid Benzolthiosulfonsyrans silfver-natronsalt. Svart sönderdelningsprodukt.

I. Toluolföreningar.

Natronsaltet. $C^7H^7SO^2.S.Na + 2aq.$

Toluolthiosulfonsyrans Natronsalt framställes af Toluolsulfonklorid och Natriumsulfid. Toluolsulfonkloriden, som jag fick färdigberedd,¹⁾ var den fasta para-modifikation, framställd dels direkt af toluol och klorsvafvelsyra ($C^6H^5CH^3 + H.O.SO^2Cl = C^6H^4\overset{CH^3}{SO^2Cl} + H^2O$), dels af den samtidigt genom en bireaktion erhållna sulfonsyran med fosforpentaklorid. (Det vid föregående reaktion friblifna vattnet sönderdelar en molekul klorsvafvelsyra. Klorväte och svafvelsyra uppstå, hvilken senare med en annan molekul toluol bildar toluolsulfonsyra.) Paratoluolsulfonkloriden hade genom pressning befriats från de samtidigt bildade flytande orto- och metatoluolsulfonkloriderna.

Vid bildningen af det thiosulfonsyrade saltet förfares lämpligast på följande sätt: till en känd mängd Natriumsulfid i koncentrerad lösning sättes icke fullt den beräknade mängden af sulfonkloriden i små portioner åt gången, efter hand som det i början afskilda svaflet hinner att upplösas, hvilket påskyndas genom lindrig uppvärmning. Derefter filtreras i uppvärmd trätt från något oupplöst svafvel och en ringa mängd andra sönderdelningsprodukter, och snart utkristalliserar saltet i rikliga mängder, så att hela vätskan synes stelna till en kristallkaka. Ur moderluten fås en andra och tredje kristallisation. Omkristalliseradt ur alkohol för aflägsnande af klornatrium fås saltet i stora tumslånga men smala rhombiska taflor, blandade med nära liksidiga sådana, innehållande 2 molekuler kristallvatten. Det är lättlösligt i vatten. I utspädt tillstånd sönderdelas lösningen snart. Tål upphettning till öfver 120° utan sönderdelning. Släpper sitt kristallvatten, redan då det ett och ett halft dygn stått öfver svafvelsyra. Dess reaktioner äro i inledningen redan nämnda.

För bestämmande af svafvelhalten kan man med detta såväl som öfriga thiosulfonsyrade salter ej smälta direkt med kalihydrat och salpeter, ty dels kan något förflygtigas, dels sker reaktionen vid en viss uppnådd värmegrad ytterst häftigt, här med eldfenomen, vid andra under explosion. Säkrast är att först afdunsta med salpetersyra, innan smältningen företages, eller också att glödga substansen i blandning med klorsyradt kali och kolsyradt natron i ett förbränningsrör. Jag har ibland använt Pearsons metod att oxidera med salpetersyra och klorsyradt kali, men ej funnit den alltid tillförlitlig.

¹⁾ Härfor står jag i särskild tacksamhetsskuld till Herr Kandidat K. Wallin.

- I. 1,7105 grm., pressadt mellan filterpapper, förlorade öfver svafvelsyra 0,2445 grm. H^2O och upphettadt till 120° ytterligare 0,003 grm., summa 0,2475 grm. H^2O .
- II. 0,519 grm. utan kristallvatten gaf glödgadt i syrgas 0,1735 grm. $\text{Na}^2\text{O}^2.\text{SO}^2 = 10,82\%$ natrium eller beräknadt efter formeln med 2 aqua = $9,24\%$.
- III. 0,579 grm. gaf 1,063 grm. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$
- IV. 0,2245 grm. gaf vid förbränning i porslins skepp, som satts in i ett svårsmält glaströr, hvarigenom under förbränningen en långsam ström af syrgas leddes, och hvars främre del var fylld med kromsyrad blyoxid, 0,2805 grm. CO^2 , 0,1105 grm. H^2O och såsom återstod i skeppet 0,0685 grm. $\text{Na}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$ ¹⁾
- V. 0,225 grm. gaf efter förbränning enligt samma metod, som i föregående analys brukats, 0,105 grm. H^2O .
- VI. 0,327 grm. gaf efter afdunstning med salpetersyra och smältning med kalihydrat 0,616 grm. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$.

Beräknadt.			Funnet.			
			I	II	III	IV V VI
C ⁷	84	34,14				34,07
H ⁷	7	2,85				
S ²	64	26,01			25,20	25,87
O ²	32	13,01				
Na	23	9,35		9,24		9,84
2H ² O	36	14,64	14,47			
(H ¹¹		4,47)				5,43 5,19
	246	100,00				

Kalisaltet. $\text{C}^7\text{H}^7\text{SO}^2.\text{S.K} + 1\text{aq.}$

Toluolsulfonkloriden löses, sedan reaktionen en gång genom uppvärmning blifvit inledd, ytterst lätt i kaliumsulfid, så att man blott i början, innan uppvärmningen hunnit bli nog stor, kan se, att svafvel afskiljes. Redan innan kaliumsulfiden hunnit bli mättad med sulfonklorid, afskiljer sig thiosaltet i små fina glänsande kristaller, hvilka dock genom förnyad uppvärmning böra hållas lösta, tills vätskan hunnit filtreras genom varm tratt. Efter afsvalning afsätter

¹⁾ Denna metod lemnade visserligen ett godt resultat, men för förbränning af allt kolet fordrades en så stark hetta, att röret måste uppoffras. Under sådana omständigheter är den vanliga metoden enklare att använda.

det sig sedan återigen nästan fullständigt och skiljes från moderluten. Löses åter i något varmt vatten, filtreras från en olöst grumling och skakas med eter för fullständigt aflägsnande deraf. (Etern löser en hartsartad brun kropp med kamferlik lukt och smak. Men anmärkas bör, att sulfonkloriden ej var kristalliserad ur eter utan användes, sådan den erhållits genom tvättning med vatten och pressning.) Den klara, något eter innehållande, lösningen sättes derefter genast till kristallisation i lufttomt rum, då efter frivillig afdunstning saltet snart fullständigt utkristalliserar. Ur den afsugade moderluten utkristalliserar klor-kalium i stora kristaller, och dessutom afskiljes en ringa mängd af andra produkter. Ur den andra kristallisationen fås saltet nästan alldeles rent, om man undantager en ringa mängd färgämne, som lätt aflägsnas genom kristallisation ur alkohol. Häri löser sig kalisaltet lätt vid kokning men faller ut vid afsvälning i samma rhombiska taflor som ur vatten, men mindre, finare, mera glänsande. Om man deremot vid omkristalliseringen tagit så mycket vatten, att saltet ej genast till största delen utkristalliserar, så sönderdelas det delvis efter en längre tids stående äfven under luftpumpklockan och afskiljer svafvel. Efter afdunstning på vattenbad utkristalliserar toluolsulfinsyradt salt, blandadt med toluolthiosulfonsyradt, hvilket man redan på dess fethet för känseln kan märka. (Intet Toluolthiosulfonsyradt salt i rent tillstånd har jag förmärkt vara fett för känseln). Ur den sista moderluten utkristalliserar rent toluolsulfinsyradt kali, som lätt kännes derpå, att saltsyra ur dess lösning ej afskiljer svafvel, utan blott toluolsulfinsyra, hvilken besitter en så utmärkt kristallisationsförmåga, att hela vätskan stelnar af fina, hopgyttrade kristallblad.

Om ofvannämnda blandning af sulfinsyradt salt med thiosulfonsyradt kokas en stund med svafvel, så öfvergår det förra genom upptagande häraf till det sednare, och efter afsvälning utkristalliserar det rent i sin särdeles vackra och karakteristiska form i liksidiga stora rhombiska taflor, utan några deribland inblandade aflånga, såsom förhållandet är vid natronsaltet.

Det är svårlöstare i vatten än natronsaltet och ej alls hygroskopiskt. Släpper sin molekul kristallvatten blott delvis öfver svafvelsyra, de sista spåren först vid 115° — 120° . Alla analyser, äfven vattenbestämningen, hafva utförts å ur alkohol kristalliseradt salt.¹⁾

¹⁾ Jag vill här sammanföra kalisaltets reaktioner till en del tunga metallsalter. Vid tillsats af nedannämnda lösningar till en lösning af $C^7H^7SO^2.S.K.$ inträffar följande reaktioner: $BiO^3.3NO^2$ frambringar smutsgul fällning, $SnCl^4$ en hvit, $Cd.O^2.SO^2$ hvit voluminös, $Cu.O^2.SO^2$ hvit, $Zn.O^2.SO^2$ ingen, $Co.O^2.SO^2$ ingen, $Ni.O^2.SO^2$ liten hvit grumling, $HgO.N^2O^5$, surt af öf-

- I. 0,611 grm. förlorade efter upphettning till 120° 0,044 grm. H^2O och gaf, glödadt i syrgas och afdunstadt med salpetersyra samt derefter åter glödadt, 0,211 grm. $K^2O \cdot ^2SO^2$
- II. 0,585 grm. oxiderades med koncentrerad salpetersyra och klorsyradt kali: 1,122 grm. $Ba.O^2.SO^2$.
- III. 0,5035 grm. afroks med svafvelsyra: 0,1785 grm. $K^2.O^2.SO^2$.

Beräknadt.			Funnet.		
			I.	II.	III.
C ⁷	84	34,41 %			
H ⁷	7	2,87			
S ²	64	26,22		26,34	
O ²	32	13,11			
K	39,1	16,02	15,83		15,91
H ² O	18	7,37	7,20		
	244,1	100,00			

Ammoniumsaltet. $C^7H^7SO^2.S.NH^4 + 1aq.$

Toluolsulfonklorid löser sig under vätesvafle-utveckling med lätthet i gult svafvelammonium. Sedan lösningen filtrerats och kallnat, utfaller något svafvel, som funnits i öfverskott. Sedan detta blifvit filtrerad ifrån, afdunstades vattenlösningen frivilligt till torrhet under luftpumpklockan, och saltet omkristalliserades flera gånger ur absolut alkohol till afskiljande af klorammonium. Bäst är då att lösa i minsta möjliga mängd kall alkohol, ty i kokande löser sig rätt mycket klorammonium, och det är äfven i förra fallet svårt att aflägsna all salmiaken, såsom analyserna utvisa genom för hög qväfvehalt. Det är äfven besvärligt att få rent från andra inblandningar, då det först afsätter sig, då alkoholen är nära fullständigt afdunstad. Jag har därför icke erhållit nöjaktiga resultater af analyserna, fastän saltets identitet genom de vanliga reaktionerna är bevisadt. Då vattenlösningen afdunstat till nära torrhet, kristalliserar det, blandadt med klorammonium, i gruppvis sammangyttrade kristaller, ur alkohol med en molekyl kristallvatten i fina tunna blad af rhombisk form, fastän aldrig utbildade kristaller kunde iakttagas utan blott en eller annan rhombisk vinkel.

verskjutande syra, fäller svart fällning, $HgCl^2$ frambringa en hvit fällning, $PtCl^4$ hvitgul, blysocker en i öfverskott af fällningsmedlet löslig, hvit fällning, $Ag.O.NO^2$ hvit voluminös, löslig i öfverskott af K-saltet.

Det tåler upphettning till 100° och afger då trögt sitt kristallvatten, men stiger temperaturen högre, gulnar det något och kan ej fås till konstant vigt utan förlorar ständigt något ammoniak, såsom följande analys utvisar. 0,621 grm. upphettades till 100° för bestämmande af vattenhalten. En gång steg temperaturen till 110° , och derefter kunde saltet ej fås till konstant vigt. Efter tvenne dagars upphettning vid 100° , då vigten aftagit till 0,563 grm. bestämdes qväfvehalten deri, då 0,553 grm. gaf 0,341 grm. ammoniumplatinaklorid, motsvarande 0,021388 grm. qväfve = 3,86 % i st. f. beräknade 6,83 %.

Stiger temperaturen ännu högre, smälter saltet, men kolas ej förrän öfver 170° . Qväfvet bestämdes såsom ammoniumplatinaklorid. Emedan platinaklorid i thio-sulfonsyrade salters lösningar frambringar fällning, så sönderdelades det först genom kokning med klorvätesyra, hvarefter med filtratet förfors på vanligt sätt.

- I. 0,268 grm. förlorade vid upphettning till 100° 0,0215 grm. H^2O .
- II. 0,231 grm. förlorade vid 100° 0,0195 grm. H^2O .
- III. 0,631 grm. gaf 0,749 grm. $2NH^4Cl, PtCl^4 = 0,046980$ grm. qväfve.
- IV. 0,496 grm. lemnade 0,5665 grm. ammoniumplatinaklorid, motsvarande 0,03551 grm. qväfve. $2NH^4Cl, PtCl^4$ öfverfördes för kontrollens skull till metallisk platina: $Pt = 0,251$ grm., motsvarande 0,03552 grm. qväfve.
- V. 0,474 grm. lemnade vid förbränning med kromsyrad blyoxid och metallisk koppar 0,724 grm. CO^2 och 0,238 grm. H^2O .

Beräknadt.			Funnet.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C ⁷	84	37,67 %					41,65
H ⁷	7	3,14					
S ²	64	28,70					
O ²	32	14,35					
NH ⁴	18	8,07					
(N	14	6,28)			7,44	7,16	
H ² O	18	8,07	8,02	8,44			
(H ¹³	13	5,83)					5,58
	223	100,00					

Barytsaltet. $(C^7H^7SO^2.S)^2Ba + 5aq.$

Då toluolsulfonklorid löses under uppvärmning i bariumsulfhydrat, som beredes genom barythydrats mättning med vätesvafva, förlöper hufvudreaktionen

i en annan riktning än den, som inträffar, då man löser sulfonklorid i kalium-sulfhydrat, i det att här till största delen toluolsulfinsyrad baryt bildas, hvilken såsom i vatten svårlöslig genast afskiljer sig, liknande ett tjockt lager af skum på ytan af vätskan. Men derjemte bildas äfven små mängder af det thiosulfonsyrate saltet, som jemte klorbarium finnes i filtratet.

Den såsom hufvudprodukt uppkommande toluolsulfinsyrate baryten uppträder i en modifikation, som i början gjort den svårt igenkänlig. Den fås såsom redan nämnt är på ytan af vätskan såsom ett hvitgult skum, blandad med en annan sönderdelningsprodukt och något fritt svafvel, från hvilka den skiljes genom lösning i kokande vatten. Den kunde dock ej fås att i egentlig mening kristallisera, utan afsatte sig efter afsvälning såsom ett fint, silfverglänsande öfverdrag af en mängd sammanhängande små fjäll på ytan af vattnet. Vid vidare afdunstning kunde flera sådana öfverdrag erhållas. Saltet var sålunda ej, som Gruber anger i sin afhandling om toluolsulfinsyran,¹⁾ olösligt i kallt vatten. I öfverensstämmelse med Grubers uppgift innehöll det intet kristallvatten. Utan att hysa någon förhoppning om, att saltet, såsom jag erhöll det i form af hinor på ytan, var fullkomligt rent, bestämde jag likväl barythalten deri genom att oxidera det med salpetersyra och klorsyradt kali, tvätta, glödga och väga den svafvelsyrate baryten. 0,6635 grm. gaf 0,333 grm. $\text{Ba.O}^2.\text{SO}^2$, motsvarande 29,51 % Ba. $(\text{C}^7\text{H}^7\text{SO.O})^2\text{Ba}$ fordrar 30,64 % Ba.

Lättare igenkänlig var den ur saltet genom kokning med saltsyra framställda fria syran, som genast vid saltsyrans afsvälning utkristalliserade i fina små taflor, hvilka jag dock icke, som Gruber anger, fick i rhombisk form, utan i aflångt fyrkantig med liksom afstympade ändar. Alla dess öfriga karakterer öfverensstämma med de af Gruber angifna: dess utmärkta kristallisationsförmåga, dess i fugtigt tillstånd egendomliga, aromatiska lukt, dess egenskap att vid upphettning med en till lösning otillräcklig mängd vatten antaga formen af olja, dess vid 85° liggande smältpunkt.

Således är fastställt, att såsom hufvudprodukt uppträder toluolsulfinsyrad baryt. Men derjemte bildas äfven, såsom nämnt är, thiosulfonsyradt salt, som afsätter sig vid längre tids stående i luftpumpklockan på kärlets väggar i gruppvis anordnade, breda, korta nålar, blandade med någon förorening. De renas genom lösning i minsta möjliga mängd kallt vatten, och lemnade en längre tid

¹⁾ Ueber toluol-schweiflige Säure und Ihre Zersetzungsprodukte von Oscar von Gruber. Greifswald 1867.

i lufttomt rum öfver svafvelsyra, kristallisera de ut igen i en annan form nemligen såsom ofta tumslånga smala, jemnbreda, platta, i ändarna aftrubbade nålar, som lägga sig korsvis öfver hvarandra i alla riktningar och till färgen äro mjölkhvita. De äro lösliga i vatten, och syror skilja som vanligt svafvel derur. Saltet löses äfven i absolut alkohol och kristalliserar derur i bredare, kortare, vattenklara kristaller.

Det håller sig länge osönderdeladt i vattenlösning och tåler som många af dessa föreningar hög upphettning utan att svärtas och nästan utan att gulna, men t. o. m. om det ligger väl torkadt och i ett väl korkadt rör, sönderdelas det efter få dagars förlopp. Det blir ljusgult till färgen. Vatten löser det icke utan qvarlemnar stora flockar af svafvel, och i den filtrerade lösningen afskiljer klorvätesyra ej det minsta spår af nämnda kropp. Det har sålunda fullständigt sönderdelats i svafvel och toluolsulfinsyrad baryt.¹⁾ Svårigheten att erhålla barytsaltet har sålunda varit af väsentligt inflytande på framställandet af de öfriga salterna.

Det kristalliserar ur vattenlösning med 5 molekyler kristallvatten²⁾, som bortgå vid 100°. Stiger temperaturen högre, sönderdelas saltet spårvis under ständigt aftagande i vikt, tills det slutligen tilltager genom oxidation af luftens syre.

- I. 0,279 grm. förlorade vid upphettning (värmens steg öfver 100°) 0,043 grm.
- II. 0,407 grm. förlorade vid 100° 0,061 grm.
- III. 0,407 grm. oxiderades med salpetersyra och klorsyradt kali. 0,157 grm. Ba.O².SO² erhöles.
- IV. 0,3925 grm. gaf efter förbränning med kromsyrad blyoxid 0,416 grm. CO² och 0,142 grm. H²O.³⁾

Beräknadt.			Funnet.			
			I.	II.	III.	IV.
C ¹⁴	168	27,95 %				28,90
H ¹⁴	14	2,33				
S ⁴	128	21,30				
O ⁴	64	10,65				
Ba	137	22,80			22,68	
5H ² O	90	14,97	15,41	14,98		
(H ²		3,99)				4,02
	601	100,00				

¹⁾ Detta har iakttagits upprepade gånger.

²⁾ Vattenhalten i det ur alkohol kristalliserade hann ej bestämmas, innan det sönderföll.

³⁾ Kolhalten blef något hög på grund af gastryckets ökande under förbränningen och den deraf föranledda starkare glödgningen af främre delen af röret.

Kadmium-Kaliumdubbelsaltet. $(C^7H^7SO^2.S)^2Cd + C^7H^7SO^2.S.K + 1aq.$

Om man sätter en lösning af kadmiumsulfat till en lösning af toluolthio-sulfonsyradt kali, uppstår en fällning af ofvanstående dubbelsalt såsom ytterst fin-kristalliniska nålar, som baka sig tillsammans till större klumpar och bringa hela vätskan att stelna till en tjock massa. De lösa sig i mycket kallt vatten. Lättare i varmt fastän då under delvis sönderdelning. De falla åter ut vid den varma lösningens afsvälning i större, fjunlika, sidenglänsande, i fullkomligt regelbundna rosetter grupperade kristaller. Efter en stund har hela lösningen stelnat till en kaka.

Oaktadt det för ögat ser ut, som om saltet kristalliserade ut fullkomligt rent, hafva dock analyserna visat motsatsen, och oaktadt flera omkristallisationer hafva inga fullkomligt med beräkningen stämmande resultater ernåtts, dock tillräckligt nära för uppställandet af ofvanstående formel.¹⁾

Saltet löser sig klart i kallt vatten; ur lösningen afskilja syror svafvel. Vätesvafva faller derur svafvelkadmium; filtratet reagerar och smakar starkt surt och drifver kolsyra ur karbonater. Vid afdunstning i vacuum kristalliserar denna förening af den fria syran med kalisaltet ej, utan då lösningen gått till torrhet, återstår den otydligt kristallinisk i små vårtor på botten af kärlet och tycks hafva undergått någon sönderdelning. Den luktar härsket.

Kadmium-kaliumdubbelsaltet kristalliserar med en molekul vatten, som bortgår vid 100°. I torrt tillstånd är det ytterst elektriskt, isynnerhet de mellan papper pressade skifvorna.

- I. 0,391 grm. förlorade vid 100° 0,009 grm. H²O och gaf 0,076 grm. CdS och 0,065 grm. K².O².SO².
- II. 0,397 grm. förlorade vid 100° 0,009 grm. H²O samt lemnade 0,075 grm. CdS och 0,061 grm. K².O².SO².
- III. 0,320 grm. gaf förbrändt med kromsyrad blyoxid 0,4135 grm. CO² och 0,100 grm. H²O.
- IV. 0,2585 grm., af samma tillverkning som föregående analys, gaf på samma sätt förbrändt 0,3345 grm. CO² och 0,092 grm. H²O.
- V. 0,1765 grm. afdunstades med salpetersyra och smältes med kalihydrat. Lemnade 0,317 grm. Ba.O².SO².

¹⁾ Saltet har varit förorenadt af toluolsulfins. kali, ty kalihalten har erhållits för hög och svafvelhalten för låg.

VI. 0,724 grm. af en annan tillverkning, tre gånger omkristalliseradt, förlorade vid upphettning till 120° 0,020 grm. H^2O och gaf 0,1395 grm. CdS samt 0,098 grm. $K^2.O^2.SO^2$.

Beräknadt.			Funnet.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C^{21}	252	34,51			35,24	35,29		
H^{21}	21	2,88						
S^6	192	26,30					24,66	
O^6	96	13,15						
Cd	112	15,34	15,11	14,69				15,00
K	39,1	5,36	7,46	6,89				6,07
H^2O	18	2,46	2,30	2,26				2,76
(H^{23})		3,15)			3,47	3,95		
	730,1	100,00						

Silfver-Kaliumdubbelsaltet. $20(C^7H^7SO^2.S.Ag) + C^7H^7SO^2.S.K + X_{aq}$.

Salpetersyrad silfveroxid frambringar en voluminös fällning i toluolthiosulfonsyrans kalisalt, hvilken fällning i början är kristallinisk, men vid fortsatt tillsats blir amorf. Jag ansåg den i början för det egentliga silfversaltet men sökte förgäfvets befria den från den ringa alkalihalt, som alltid medföljde. Jag tvättade den länge med salpetersyrehaltigt vatten och derefter med kolsvafva och kloroform men utan resultat. Jag löste den i kall ammoniak, hvori den är något löslig, och fälde med salpetersyra, men det oaktadt innehöll den amorfa fällningen som vanligt en ringa mängd kali, så var äfven förhållandet, när man ur thiosulfonsaltets lösning fälde med ammoniakalisk silfverlösning. Då man löser den ursprungliga fällningen efter någon uttvättning i kokande ammoniak och filterar från det olösta, som antagit en svart färg, utkristalliserar vid ammoniakens afsvauning ett hvitt vackert salt i fina nålar. Det är analyserna härå, som hafva föranlett mig att uppställa ofvanstående formel.

Vattenhalten är obeständig. Vid en genast på kristallisationen ur ammoniak verkställd analys befanns den utgöra 6,68 %, men vid kontrollanalysen, sedan saltet pulveriseradt legat ett par dagar i ett korkadt rör, blott 1,67 %, hvilket äfven syntes på pulvrets utseende, då det från att vara torrt öfvergick till mera sammanklibbade. Äfven vid undersökningarna på de direkta fällningarna har vattenhalten visat sig obeständig. (En gång erhöi jag af ett salt, fäldt ur

$C^7H^7SO^2.S.Na$ med $Ag.O.NO^2$ ända till 18,06 % vatten, en annan gång af samma förening fäld ur natronsaltet med ammoniakalisk silfverlösning och digererad med kloroform 2,87 % och en tredje gång af salt ur samma beredning 2,26 %.)

Det i ammoniak lösta och med salpetersyra fälda faller ut amorft, vattenfritt, för känseln sandigt, men tycks, om salpetersyran kommer till i öfverskott, sönderdelas dels deraf, dels möjligen genom den upphettning, som uppstår vid bildandet af den salpetersyrade ammoniumoxiden, ty en analys utvisade 32,09 % Ag och 1,45 % K .

Saltet tål upphettning mycket öfver 100° . Då värmen stigit till ungefär 145° svärtas det och smälter. Efter afsvälningen har det antagit en slags kristallinisk textur, liknande en mängd 4-bladiga blomkronor.

Kall utspädd salpetersyra verkar ej derpå, men vid uppvärmning dermed angripes det något. T. o. m. varm koncentrerad salpetersyra bringar ej allt silfret i lösning. Det löses i en koncentrerad lösning af cyankalium. Lösningen blandas ej med alkohol, som vid undersvafvelsyrlighetens dubbelsalter ofta tjenar som fällningsmedel, utan de bilda med hvarandra 2 skilda lager. Efter en längre tids stående i vacuum sönderdelas lösningen utan att hafva kristalliserat. Det löses också, som ofvan nämdt är, både i kall och varm ammoniak.

- I. 0,302 grm. af den med ammoniakalisk silfverlösning framställda direkta fällningen gaf 0,005 grm. $K^2.O^2.SO^2$.
- II. 0,8445 grm. af den direkta fällningen med silfversalt i $C^7H^7SO^2.S.K$, hvilken fällning tvättats med salpetersyrehaltigt vatten, kolsvaffa och kloroform gaf 0,392 grm. $AgCl$ och 0,004 grm. $K^2.O^2.SO^2$.
- III. 0,441 grm. löst i kokande ammoniak och kristalliseradt vid afsvälning, gaf 0,2085 grm. $AgCl$.
- IV. 0,780 grm. af det ur ammoniak kristalliserade, gaf 0,015 grm. $K^2.O^2.SO^2$.
- V. 0,387 grm. af samma slag, som de två föregående, lemnade, förbrändt med kromsyrad blyoxid, 0,408 grm. CO^2 och 0,091 grm. H^2O .

(Alla analyserna utfördes å vid 100° torkadt salt).

Beräknadt.			Funnet.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^{147}	1764	28,79 %					28,75
H^{147}	147	2,40					2,61
S^{42}	1344	21,94					
O^{42}	672	10,97					
Ag^{20}	2160	35,26		34,93	35,58		
K	39,1	0,64	0,74	0,21		0,86	
	6126,1	100,00					

Lösliga silfverdubbelsalter.

Den fällning, som genast uppstår, då man sätter salpetersyrad silfveroxid till ett alkalisalt af en thiosulfonsyra, löses åter upp i ett öfverskott af alkalisaltet under bildning af ett lösligt dubbelsalt. Natronsaltet löser lättare upp fällningen än kalisaltet, beroende på det förras större förmåga af koncentration. Jag har ej kunnat få det lösliga dubbelsaltet att kristallisera. Vid stående eller uppvärmning, sönderdelas det. En svart fällning uppstår, antagligen AgS. Så är förhållandet vid natronsaltet, och särskildt gäller detta om benzolthiosulfonsyrans Na-salt.

Ytterst obetydligt af den i början uppkomna fällningen löses åter upp i toluolthiosulfonsyradt kali, och vid stående anskjuta återigen stora kristaller af nämnda salt, men då i en annan kristallform än den vanliga, nämligen en rhombisk prisma kombinerad med en rhombisk pyramid, och dessa kristaller innehålla intet silfver, utan visa toluolthiosulfonsyradt kalis vanliga reaktioner.

Koppar-kaliumdubbelsaltet. $C^7H^7SO^2.S.Cu + C^7H^7SO^2.S.K?$

Kopparklorid frambringar i $C^7H^7SO^2.S.K$ genast en hvit grumling och snart en större fällning, som så småningom ökar sig. Under mikroskopet synes denna bestå af en massa fina spetsiga kristallnålar, som ligga 4 tillsammans i räta vinklar, eller ännu flera rosettformigt eller oregelbundet korsande hvarandra. Men de äro mer eller mindre omhöljda af ett amorft ämne, som stundom sätter sig som små kulor på kristallerna, och dessa kunna icke genom tvättning med vatten och derefter kloroform fås rena. Kloroform löser en kropp, som efter den förras afdunstning återstår som en amorf, af kloroform smakande, gummilik massa, som upphettad på platinableck kolas och törbrinner utan återstod med samma lukt, som thiosulfonsyrornas salter utveckla. Prof. Blomstrand antager denna kropp vara en sulfanhydrid $S^4O^4R^2$ eller $S^5O^4R^2$, som uppstår såsom biprodukt vid kopparoxidsaltets reduktion till oxidulsalt, liksom vid blandning af kopparvitriol med undersvafvelsyrligt natron tetrathionsyra uppstår. Jag har aldrig haft så stor mängd, att jag kunnat underkasta den någon undersökning.

Som sagdt är, fällningen är ej ren. Analyserna hafva också visat, att kopparhalten är mycket varierande. I en analys erhöles 8,93 % Cu, i en annan 15,36 % Cu och 7,50 % K. Kristallvatten finnes ej.

De ofvannämnda kristallerna lösas i ammoniak; det amorfa ämnet, som blott deraf färgas mörkgrönt, angripes ej, hvilket man kan se, om man företager behandlingen med ammoniak på ett urglas under mikroskopet.

Kristallerna äro förmodligen ett cuprosum dubbelsalt af toluolthiosulfonsyran. Syror skilja ur den ammoniakaliska lösningen svafvel.

Vid försök att få saltet utkristalliseradt ur ammoniak blef lösningen genom luftens inverkan mörkblå, och hur skyndsamt än operationerna företogos med begagnande af lufttomt rum och filtrering i vätgas atmosfär, lyckades det icke att få vätskan fullkomligt färglös. Då ammoniaken hastigt afdunstar i vacuum, kristalliserar snart ett salt i fina, hvita, sidenglänsande, tunna kristallblad ut men olyckligtvis blandadt med kristaller af blå färg, som ej kunna skiljas derifrån. Lagda på ett urglas under mikroskopet, ser man, att vid tillsats af en droppe saltsyra de fina, hvita kristallerna hastigt angripas, sjunka tillsammans och försvinna med qvarlemnande af en liten ring eller klump af svafvel, under det att vätskan för blotta ögat ter sig opaliserad. De blå kristallerna angripas trögt af saltsyran. Jag har således ej kunnat isolera dessa båda föreningar från hvarandra.

Vid försök att genom fraktionerad kristallisation erhålla en ren produkt, visade det sig, att det som sednast utkristalliserade var renare än det första, men t. o. m. tredje kristallisationen var ej fullkomligt fri från det amorfa ämnet; en analys visade deri 11,66 % Cu. $C^7H^7SO^2.S.Cu + C^7H^7SO^2.S.K$ fordrar 13,30 % Cu och 8,20 % K.

Jag sökte framställa *kalksaltet* genom att uppvärma fri sulfinsyra med svafvel och kalkhydrat. När vätskan hölls vid ungefär 70°, erhöles en klar lösning; gick temperaturen högre, sönderdelades den. Filtratet ställdes i vacuum, men gick till torrhet utan att kristallisera och sönderdelades derjemte, ty återstoden löstes ej klart i vatten.

Koboltsaltet framställdes genom att fälla $(C^7H^7SO^2.S)^2Ba$ med $Co.O^2.SO^2$. En röd lösning resulterade, hvarur saltsyra vid kokning afskilde svafvel. Vid afdunstning i vacuum kristalliserade den ej utan afsatte ljusröda skorpor, som ej

fullständigt löste sig igen icke en gång vid kokning med mycket vatten. Vid afdunstning på vattenbad af det, som löst sig, afskiljdes på ytan, som det tycktes, toluolsulfinsyradt salt i små, feta fjäll med mörkare röd färg.

Toluolthiosulfonsyradt salt bildas äfven, då mangansulfur och toluolsulfonklorid jemte litet vatten digereras på vattenbad. I det klara filtratet afskilja syror svafvel, hvarjemte äfven mangan deri finnes.

Likaså förhåller sig svafveljern till sulfonkloriden. Friskt fäld FeS blandades med sulfonklorid, fugtades med något vatten och afdunstades till torrhet. Massan hade färgats röd af jernklorid, och i den klara vattenlösningen fälde saltsyra svafvel och svafvelammonium svafveljern. Något thiosulfonsalt hvarken af manganen eller jernet har jag dock icke erhållit kristalliseradt.

Den fria syran har jag icke kunnat framställa, emedan intet salt med någon af de med vätesvafva fällbara metallerna ännu erhållits isoleradt, och barytsaltet i alltför ringa mängd. Antagligen sönderdelas den genast.

II. Benzolföreningar.

Lika vigtsdelar Benzol och engelsk svafvelsyra upphettades på vattenbad under liktidig inledning af en stark ström kolsyra, hvarigenom de skilda lagren ständigt blandades med hvarandra. Den bildade benzolsulfonsyrans natronsalt gjordes till sulfonklorid på vanligt sätt med PCl_5 och renades genom blott tvättning med vatten. Några grader öfver 0° stelnar den till en fast massa och kan genom pressning i kallt filtrerpapper befrias från största delen af vatten. Användes eter till rening af sulfonkloriden måste den först göras alkoholfri för undvikande af bildning af benzolsulfonsyreeter.

Natronsaltet, $C^6H^5SO^2.S.Na + \frac{1}{2}aq$,

bildas på samma sätt, som vid toluolsaltet är beskrifvet. Det kryper uppåt kanterna af skålen, och slutligen, sedan nästan all moderlut afdunstat, afsätter det sig i små kulformiga gyttningar på botten af skålen. Denna första kristallisation löses ej klart i vatten utan tycks vara förorenad af någon oljaktig beståndsdel, som genom skakning med eter kan aflägsnas, liksom saltet genom denna operation äfven affärgas. Den återigen genom frivillig afdunstning till torrhet gångna massan behandlas till afskiljande af klornatrium med kokande alkohol. Absolut bör den vara, ty ur vanlig 80—90 procentig kristalliserar saltet ej, så löslöst är det. Man får det ur absolut alkohol som små vattenklara fina fjäll. Efter dessa procedurer är utbytet af rent salt mycket ringa.

$C^6H^5SO^2.S.Na$ är i vattenlösningen obeständigt, lösningen opaliserar snart af afskildt svafvel. Släpper icke sitt kristallvatten fullständigt förr än vid 120° temperatur.

Natronhalten kan bestämmas här såväl som vid andra alkalialter med thiosulfonsyror, genom blott glödning i syrgas. Svafvelhalten kan ej bestämmas genom smältning med salpeter och kalihydrat, ty då inträffar explosion. Det bör först sönderdelas genom afdunstning med salpetersyra.

- I. 1,7775 grm. upphettades till 120° och förlorade 0,072 grm. vatten.
- II. 0,374 grm. af saltet utan aqua gaf glödgadt i syrgas 0,1355 grm. $Na^2.O^2.SO^2. = 11,73 \%$ natrium, som beräknadt efter formeln med $\frac{1}{2}$ aqua blir lika med $11,22 \%$.
- III. 0,4285 grm. förbrändes med kromsyrad blyoxid: 0,561 grm. CO^2 och 0,1215 grm. H^2O erhöles.
- IV. 0,244 grm. förlorade vid upphettning till 120° 0,009 grm. H^2O .
- V. 0,269 grm. oxiderades med rykande salpetersyra och smältes derefter med kalihydrat. Gaf 0,624 grm. $Ba.O^2.SO^2$.

Beräknadt.			Funnet.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C^6	72	35,12 %			35,70		
H^5	5	2,44					
S^2	64	31,22					31,85
O^2	32	15,61					
Na	23	11,22		11,22			
$\frac{1}{2}H^2O$	9	4,39	4,05			3,69	
(H^6)		2,92			3,15		
	205	100,00					

Kalisaltet. $C^6H^5SO^2.S.K.$

Det kristalliserar ur vattenlösning bättre än natronsaltet, men liksom vid detta stiger en stor del deraf upp längs kärlets sidor. Under tiden utkristalliserar först klorkalium, hvars regelbundna kuber äro något blandade med thiosulfonsaltets prismatiska kristaller, hvilkas tvärgenomskränning bildar en liksidig rhomb. Därefter utfaller detta sednare salt mera rent. För fullständigt renande löses kristallerna i kokande alkohol, hvarur saltet vid afsvälning genast fullständigt utfaller i kristaller af samma form som ur vatten men mycket mindre, finare och mjölkhvita, i st. f. vattenklara, samt utan kristallvatten.

- I. 0,460 grm. gaf, afruket med svafvelsyra, 0,189 grm. $K^2.O^2.SO^2$.
- II. 0,459 grm. glödgades, blandadt med kolsyradt natron och kolsyradt kali, i ett kort förbränningsrör, löstes i HCl och gaf efter kiselsyrans aflägsnande 0,9885 grm. $Ba.O^2.SO^2$.
- III. 0,465 grm. förbrändes med kromsyrad blyoxid. 0,103 grm. H^2O erhöles och 0,551 grm. CO^2 .

Beräknadt.			Funnet.		
			I.	II.	III.
C^6	72	33,95 %			32,31
H^5	5	2,36			2,46
S^2	64	30,17		29,57	
O^2	32	15,09			
K	39,1	18,43	18,44		
	212,1	100,00			

Kadmium-Kaliumdubbelsaltet. $(C^6H^5SO^2.S)^2Cd + C^6H^5SO^2.S.K.$

Framställes genom tillsats af $Cd.O^2.SO^2$ till $C^6H^5SO^2.S.K.$ Äro lösningarna koncentrerade, uppstår genast en voluminös fällning, i annat fall afsätter sig dubbelsaltet som en stråligt kristallinisk skorpa på ytan af vätskan, då den i vacuum frivilligt afdunstar. Saltet löser sig lättare än motsvarande toluolsalt i kallt vatten och under spärvis sönderdelning mycket lätt i varmt, hvarur det åter erhålles i samma form af en skorpa på ytan som förut. Syror afskilja derur svafvel. Innehåller liksom det enkla kalisaltet intet kristallvatten.

Oaktadt saltet, i den form jag erhöil det, högst sannolikt var en oren produkt, bestämde jag dock kadmium- och kaliumhalten deri. Analyserna bekrä-

tade min förmodan men öfverensstämde dock närmast med ofvanstående formel, hvilken dessutom vinner stöd genom analogien med motsvarande toluolsalt.

0,528 grm. löstes i ljumt vatten. En olöst återstod, som togs på ett vid 100° torkadt och vägdt filtrum, befans vara 0,005 grm. och drogs ifrån substansens mängd. Sönderdelades genom kokning med HCl, Cd fälldes med H²S, filtratet afdunstades och afröks med svafvelsyra. CdS = 0,097 grm.; K².O².SO² = 0,078 grm., motsvarande Cd = 14,42 %, K = 6,69 %. Ofvanstående formel fordrar Cd = 16,71 %, K = 5,84 %.

Silfver-kaliumdubbelsaltet. $20(\text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2.\text{S}.\text{Ag}) + \text{C}^6\text{H}^5\text{SO}^2.\text{S}.\text{K}.$

Framställes på samma sätt som motsv. toluolsalt. Det visar samma reaktioner, men är ej fullt så beständigt och mörknar lättare i luften. En följd af dess mindre beständighet är, att dess lösning i kall ammoniak, hvori det löses lättare än toluolföreningen, tycks sönderdelas af salpetersyra under utfällande af det rena silfversaltet. Det uppträder då som en fin, lucker, kristallinisk fällning, som torkad bibehåller sin fina, sammetslika konsistens, under det fällningen vid toluolföreningen är amorf, sandig. Redan den yttre habitus anger sålunda en olikhet. Den silfverbestämning, jag utförde, stämde äfven med formeln för det rena silfversaltet. 0,350 grm., torkadt vid 100°, lemnade 0,180 grm. AgCl = 38,70 % Ag. C⁶H⁵SO².S.Ag fordrar 38,43 %¹⁾.

Ofvanstående formel har jag uppställt, stödd på analyser af den ursprungliga, med kallt vatten tvättade fällningen. Den är vattenfri.

I. 0,740 grm. lemnade 0,3664 grm. AgCl.

II. 0,554 grm., förbrändt med kroms. blyoxid, gaf 0,098 grm. H²O och 0,529 grm. CO².

	Beräknadt.		Funnet.	
	I.	II.	I.	II.
C ^{12.6}	1512	25,93 %		26,04
H ^{10.5}	105	1,80		1,96
S ^{4.2}	1344	23,04		
O ^{4.2}	672	11,52		
Ag ²⁰	2160	37,04	37,26	
K	39,1	0,67		
	5832,1	100,00		

¹⁾ Vid amylothiosulfonsyran visas, att dess silfversalt fås rent blott genom långvarig tvättning med kallt vatten. Den äfven här antagligen som dubbelsalt fälda föreningen är således ännu lättare sönderdelbar.

Koppar-natriumdubbelsaltet. $C^6H^5SO^2.S.Cu + C^6H^5SO^2.S.Na + 1aq?$

Den hvita fällning, som kopparoxidsaltet frambringar i $C^6H^5SO^2.S.Na$, är liksom förhållandet är vid toluolföreningarna ingen ren produkt. Kloroform löser derur en liknande kropp som ur de sednare, men äfven sedan saltet på detta sätt renats, gifva analyserna intet godt resultat, dock närmast stämmande med ofvanstående formel, som fordrar 14,64 % Cu, 5,32 % Na och 4,00 % H^2O . Jag har erhållit 13,16 % Cu, 4,67 % Na, 3,32 % och 3,63 % H^2O .

Benzolsulfonklorid löses trögt i $Ba.S^2.H^2$. Den filtrerade lösningen afsatte i luftpumpklockan, dels på botten af kärlet små vårtlika kristaller, dels skorpor på ytan af vätskan. Såväl de förra som de sednare löstes svårt igen och ej fullständigt i kokande vatten med ljusgrön färg. Syror afskilde ur lösningen svafvel, och då den stod i lufttomt rum, erhöles en ringa mängd små fyrsidiga färglösa prismer, som lagda under mikroskopet och behandlade med en droppe saltsyra afskilde svafvel. *Thiosulfonsyrad baryt* bildas sålunda men i ringa mängd. Analyser hafva ej kunnat utföras derå.

Ammoniumsalt bildas äfven på vanligt sätt, men har ej erhållits rent.

III. Amylföreningar.

Då amylalkoholen är en blandning af 3 olika alkoholer, är framställandet af dess thiosulfonsyrederivater blott af intresse för konstaterandet af deras existens. Af alkoholen erhöles på vanligt sätt etersvafvelsyra, kalksalt, natronsalt och genom det sednares destillation med $Na.S.H$ merkaptan. De samtidigt bildade obetydliga mängderna af amylsulfid och amylobisulfid skiljas lätt derifrån genom fraktionerad destillation. Merkaptanen kokar vid 117° , sulfiden vid 216° och bisulfiden mellan 240° och 260° .

En del af vätskan kokar mellan 120° — 130° , isynnerhet om man under destillationen ej inledt vätesvafva. Denna fraktion är en blandning af amylalkohol med merkaptan. För att tillgodogöra sig den sednare kan den genom

koncentrerad svafvelsyra under utveckling af svafvelsyrlighet öfverföras till bisulfid, under det att amylalkoholen förvandlas till amyletesvafvelsyra och med skiljetratt aflägsnas: $2(\text{C}^5\text{H}^{11}\cdot\text{S}\cdot\text{H}) + \text{H}^2\cdot\text{O}^2\cdot\text{SO}^2 = (\text{C}^5\text{H}^{11})^2\text{S}^2 + \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$. Bisulfiden oxideras sedan i köld med rykande salpetersyra till sulfonsyra, merkaptanen med salpetersyra af 1,25 eg. vigt under uppvärmning på vattenbad. Af amylsulfonsyrans natronsalt beredes som vanligt sulfonklorid, en tjockflytande vätska, destillerbar i lufttomt rum. Enligt äldre uppgifter kokar den under sönderdelning vid 190° .

Alkalisalterna af Amylthiosulfonsyran bildas på vanligt sätt. De äro i vatten och alkohol ytterst lösliga och svåra att få rena. Analyser kunna å dem ej anföras.

Deras reaktioner likna de öfriga thiosulfonsyrornas alkalisalters: *syror*, afskilja svafvel, *kepparoxidsalter* fälla en temligen storkristallinisk, hvit, oren fällning.

Kadmiumsulfat frambringar i koncentrerade lösningar af kalisaltet en voluminös, hvit, lätt sönderdelbar fällning. $(\text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\cdot\text{S})^2\text{Cd} + \text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\cdot\text{S}\cdot\text{K}$ fordrar 17,17 % Cd, 29,44 % S och en molekul kristallvatten betingar 2,68 %. Jag fann 14,50 % Cd, 29,31 % S och 2,89 % H^2O .

Amylthiosulfonsyrad baryt bildas i fina, tumslånga, jemnbreda nålar under liktidig bildning af svårlöslig amylsulfonsyrad baryt, då man löser sulfonklorid i $\text{Ba}\cdot\text{S}^2\cdot\text{H}^2$.

Silfversaltet. $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{SO}^2\cdot\text{S}\cdot\text{Ag}$.

En hvit, voluminös fällning uppstår genom $\text{Ag}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}^2$ i alkalisalternas lösningar. Den kan genom långvarig tvättning med kallt vatten fås fullkomligt ren. (Antagligen är den ursprungliga fällningen ett dubbelsalt). Den mörknar något i ljuset. Varmt vatten föranleder ännu hastigare förmörknande. Saltet är mycket beständigt, angripes ej af kall utspädd salpetersyra. Lösligt i ammoniak.

- I. 0,542 gramm. glödgades i syrgas. Rest 0,211 gramm. Ag.
- II. 0,488 gramm. förbrändes med kromsyrad blyoxid och gaf 0,187 gramm. H^2O . (CO^2 best. gick omintet).
- III. 0,3755 gramm. förbrändes på samma sätt: 0,1505 gramm. H^2O och 0,305 gramm. CO^2 . Alla analyserna utfördes å vid 100° torkadt salt.

Beräknadt.			Funnet.		
			I.	II.	III.
C ⁵	60	21,82 %			22,15
H ¹¹	11	4,00		4,25	4,45
S ²	64	23,28			
O ²	32	11,63			
Ag	108	39,27	38,93		
	275	100,00			

IV. Naftalinföreningar.

För framställande af α) och β) mononaftalinsulfonsyrorna utgick jag från naftalin och förfor enligt V. Merz och W. Weiths metod ¹⁾, utom att jag äfven vid α) saltet begagnade kolsyrad blyoxid till dess skiljande från öfverskjutande svafvelsyra.

1 Kilo naftalin upphettades tillsammans med 900 grm. svafvelsyra till 160° under en dags tid. Efter utspädning med vatten och den olösta naftalinens fransilning utkokades β) mononaftalinsulfonsyrans blysalt med vatten, hvori det är mycket svårlösligt och renades genom omkristallisation. Den samtidigt bildade α) mononaftalinsulfonsyrans blysalt qvarstannade jemte disulfonsyror i moderlterna, som användes vid utspädning af en ny portion svafvelsyra och naftalin, som blott upphettats till 80° à 100°. Då bildades hufvudsakligen α) mononaftalinsulfonsyra, men derjemte β) mononaftalinsulfonsyra och disulfonsyror. β) monosyrans blysalt skildes lätt, som ofvan sagdt är, genom kristallisation ur vatten från α) monosyrans och disulfonsyrornas. De sednare skildes från α) monosyran genom alkohol, hvori α) mononaftalinsulfosyrad blyoxid är löslig, men disulfonsyrornas blysalter olösliga.

Blysalterna öfverfördes genom kokning med kolsyradt kali till kalisalter, och dessa genom PCl⁵ till sulfonklorider. Dessa renades genom lösning i och kristallisation ur kolsvafva.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1870 sid. 169.

A. Salter af β) Naftalinthiosulfonsyran.

Visa samma reaktioner som toluolsalterna, men äro något beständigare än dessa och lättare att erhålla i rent tillstånd. De dubbelsalter, som tunga metallsalter falla ur alkalialternas lösningar, falla äfven renare ut, än förhållandet är t. ex. vid toluol- och benzolföreningarna. Samtliga äro i torrt tillstånd mycket elektriska. Framställas på vanligt sätt af sulfonkloriden och en sulfid eller ett sulfhydrat.

Kalisaltet. β) $C^{10}H^7SO^2.S.K.$

Sulfonkloriden löstes mycket lätt vid uppvärmning. Lösningen blef mörkgul och filtrerades genom varmtratt. Genast vid afsvalning kristalliserade saltet ut fullständigt i en gulhvit kaka. Kristallerna grupperade sig stjärnformigt, men voro utan bestämd begränsning. Omkristalliserades ur alkohol, hvori saltet löser sig vid kokning, men vid afsvalning nästan fullständigt utfaller vattenfritt i små, skönt perlemoglänsande, feta fjäll utan bestämd kristallform. Det löses trögare än andra thiosulfonsyrornas salter i kallt vatten, och lösningen grumlas mindre fort än vanligt. Då det i torr form legat någon tid i luften löses det under grumling i vatten men äfven då klart i alkohol.

- I. 0,336 grm. afroks med svafvelsyra: $K^2.O^2.SO^2 = 0,111$ grm.
- II. 0,3608 grm. förbrändes med kromsyrad blyoxid och lemnade 0,089 grm. H^2O och 0,6035 grm. CO^2 .
- III. 0,5275 grm. glödgades i blandning med klorsyradt kali och kolsyradt natron: $Ba.O^2.SO^2 = 0,9175$ grm.

Beräknadt.			Funnet.		
			I.	II.	III.
C^{10}	120	45,78 %		45,61	
H^7	7	2,67		2,74	
S^2	64	24,42			23,88
O^2	32	12,21			
K	39,1	14,92	14,82		
	262,1	100,00			

Natronsaltet. β) $C^{10}H^7SO^2.S.Na.$

Beredt som föregående med $Na.S.H.$

Var något lösligare än kalisaltet, men kristalliserade väl ur koncentrerade lösningar såväl af vatten som alkohol. Ur det sednare faller det ut vattenfritt i feta, perlemoglänsande fjäll, liknande kalisaltets.

- I. 0,5355 grm. gaf, afruket med svafvelsyra, 0,1462 grm. $\text{Na}^2.\text{O}^2.\text{SO}^2$. (Vid blott glödning af detta salt utan tillsats af svafvelsyra bildas ej fullständigt svafvelsyradt salt.)
- II. 0,3445 grm. förbrändes med kromsyrad blyoxid: $\text{H}^2\text{O} = 0,095$; $\text{CO}^2 = 0,6185$.

Beräknadt.			Funnet.	
			I.	II.
C^{10}	120	48,78 %		48,96
H^7	7	2,84		3,06
S^2	64	26,02		
O^2	32	13,01		
Na	23	9,35	8,84	
	246	100,00		

Ammoniumsaltet. β) $\text{C}^{10}\text{H}^7\text{SO}^2.\text{S}.\text{NH}^4$.

Vid lösning af β) naftalinsulfonkloriden i gult svafvelammonium bildas jemte ammoniumsalt en reduktionsprodukt (?) af sulfonkloriden såsom svårlösliga gulaktiga fjäll. De lösas i mycket kokande vatten och utfalla vid dess afsva-
ning i fina, mjuka nålar, som ej innehålla någon ammoniak. Jag har ej er-
hållit tillräckligt af denna produkt för att kunna underkasta den en noggrann
undersökning.

Ammoniumsaltet är ytterst lösligt. Det kristalliserar ej ur vattenlösning
och knappt ur alkohol. Den ursprungliga vattenlösningen afdunstades öfver
svafvelsyra i luftpumpklockan till nära torrhet. Saltet pressades mellan filtrer-
papper och omkristalliserade 3 gånger ur abs. alkohol för afskiljande af klor-
ammonium. Vid alkoholens afdunstning afsatte sig saltet i vattenfria amorfa
massor på kristallisationskärlets väggar och till sist, då all sprit afdunstat, bil-
dades på botten af kärlet små firsidiga kristallfjäll utan någon bestämd form.
Rent har saltet sålunda icke erhållits. Analyserna stämma icke heller bra.
Antagligen har ej klorammoniet fullständigt kunnat aflägsnas. Det är ej fett
för känseln.

- I. 0,5775 grm. sönderdelades med HCl , svaflet och sulfinsyran frånfiltrerades,
lösningen afdunstades till torrhet och behandlades med alkoholisk platina-
kloridlösning: $2\text{NH}^4\text{Cl}, \text{PtCl}^4 = 0,558$ grm.
- II. 0,4615 grm. lemnade, förbrändt med kromsyrad blyoxid och metallisk kop-
par, 0,1925 grm. H^2O och 0,821 grm. CO^2 .

- III. 0,6685 grm. förbrändes för kväfvebestämning enligt Dumas' method. 38,00 CC. kväfve erhöles vid en temperatur af 16,5° C. och 765,5 mm. Bar., hvilket reduceradt till 0° och normalbarometerstånd med beaktande af vattengasens spännkraft utgör 35,42 CC., motsvarande 0,044493 grm. N.

Beräknadt.			Funnet.		
			I.	II.	III.
C ¹⁰	120	49,79		48,51	
H ⁷	7	2,90			
S ²	64	26,56			
O ²	32	13,28			
NH ⁴	18	7,47	7,79		
(H ¹¹	11	4,56)		4,63	
(N	14	5,81)			6,65
	241	100,00			

Vid försök att framställa *barytsaltet* af β) C¹⁰H⁷SO²Cl och Ba.S².H² syntes reaktionen försiggå till blott bildning af sulfinsyradt salt, som föll ut i svårlösliga skorpor. Dessa omkristalliserades ur hett vatten, hvarur de i obetydlig mängd anskjöto i små vårtor, som innehöllo 25,58 % Ba. (C¹⁰H⁷SO.O)²Ba fordrar 26,39 % Ba. Den ursprungliga vattenlösningen, som borde jemte BaCl² innehålla β) (C¹⁰H⁷SO².S)²Ba, om reaktionen försigginge här som vid toluolföreningarna, afduastades i luftpumpklockan till torrhet, men alkohol extraherade intet derur. β) (C¹⁰H⁷SO².S)²Ba bildas sålunda icke.

Silfver-kaliumdubbelsaltet. β) 10(C¹⁰H⁷SO².S.Ag) + 3(C¹⁰H⁷SO².S.K).

Faller ut som en tjock, hvit, okristallinisk, vattenfri fällning vid tillsats af Ag.O.NO² till C¹⁰H⁷SO².S.K. Det är ganska beständigt. Det löses mycket svårt i kokande ammoniak och faller ut vid dess afsvälning i små perlemoglänsande fjäll i obetydlig mängd. Analyserna hafva derfor utförts på den direkta, med varmt vatten tvättade fällningen.

Vid bestämmande af Ag- och K- halten glödgades saltet länge i syrgas. De sista spåren af kol äro svårt förbrännliga och öfvertäcka delar af metallerna, som då ej lösas i salpetersyra. Lösning i H.O.NO² och glödgning måste derfor omvexla med hvarandra.

- I. 0,6238 grm. gaf 0,217 grm. AgCl och 0,0535 grm. $K^2.O^2.SO^2$.
 II. 0,5095 grm. gaf 0,178 grm. AgCl och 0,036 grm. $K^2.O^2.SO^2$. (Denna sednare kalibestämning är mera tillförlitligt utförd än den förra).
 III. 0,4525 grm. lemnade, förbrändt med kromsyrad blyoxid, 0,092 grm. H^2O och 0,6255 grm. CO^2 .
 IV. 0,337 grm. gaf 0,0725 grm. H^2O och 0,4665 grm. CO^2 .

	Beräknadt.		Funnet.			
			I.	II.	III.	IV.
C^{130}	1560	38,08 %			37,70	37,75
H^{91}	91	2,22			2,25	2,38
S^{26}	832	20,31				
O^{13}	416	10,16				
Ag^{10}	1080	26,37	26,18	26,28		
K^3	117,3	2,86	3,85	3,17		
	4096,3	100,00				

Silfver-natriumdubbelsaltet. β $15(C^{10}H^7SO^2.S.Ag) + C^{10}H^7SO^2.S.Na$.

Liknande voluminös fällning som kaliumdubbelsaltet. Svärtas lätt vid liggande i vätesvaflehaltig luft.

- I. Af 0,3685 grm. erhöles 0,152 grm. AgCl och 0,006 grm. $Na^2.O^2.SO^2$.
 II. Af 0,301 grm., förbrändt med kroms. blyoxid, erhöles 0,060 grm. H^2O och 0,4006 grm. CO^2 .

	Beräknadt.		Funnet.	
			I.	II.
C^{160}	1920	36,84 %		36,29
H^{112}	112	2,15		2,21
S^{32}	1024	19,65		
O^{32}	512	9,83		
Ag^{15}	1620	31,09	31,04	
Na	23	0,44	0,52	
	5211	100,00		

Lösligt silfverdubbelsalt med β) kalisaltet bildas blott i ytterst ringa mängd. En koncentrerad lösning af β) $C^{10}H^7SO^2.S.K$ försattes med ett par droppar $Ag.O.NO^2$. Den ganska voluminösa fällningen sökte jag genom digererering på vattenbad lösa i öfverskottet af kalisaltet, men ingen minskning märktes. Fällningen filtrerades ifrån. I filtratet (I) afsatte sig efter någon tid ytterst små flockar, som, tagna på filtrum, visade sig innehålla silfver. I filtratet (II) fans intet silfver. De silfver innehållande flockarna hafva troligen varit det ofvan beskrifna, i vatten olösliga dubbelsaltet, som lösts i öfverskott af kalisaltet och alltså bildat ett lösligt dubbelsalt.

Kadmium-Kaliumdubbelsaltet. $\beta)(C^{10}H^7SO^2.S)^2Cd + C^{10}H^7SO^2.S.K + X_{aq}$.

Svafvelsyrad kadmiumpoxid fäller ur en någorlunda koncentrerad lösning af β)naftalinthiosulfonsyradt kali en voluminös, kornig, hvit fällning, som är löslig i mycket kallt vatten och därför ej faller i utspädda lösningar. Löst i varmt vatten, kristalliserar den ej ut så bra som motsvarande toluolförening. Eftersom den sålunda hvarken kan omkristalliseras eller tvättas ren med kallt vatten, kan den ej befrias från de föroreningar, som den ryckt med sig. Analyserna utvisa det äfven, men stämma bäst med ofvanstående formel, som äfven motsvarar formeln för toluolkadmiumpdubbelsaltet.

Vattenhalten har ej med säkerhet bestämts. En analys utvisade 5,08 % H^2O , men kontrollanalysen, företagen dagen derpå, blott 1,31 %. $2\frac{1}{2}$ mol. H^2O motsvarar 5,20 %. Det vittrar sålunda under förvaringen, och den första analysen företogs icke omedelbart efter framställningen.

- I. 0,700 grm. oxiderades med rykande salpetersyra, afdunstades till torrhet, löstes i vatten och behandlades med H^2S . CdS löstes ånyo i $H.O.NO^2$ och fäldes som kolsyradt salt. Filtratet från vätesvaflefällningen afdunstades och afroks med svafvelsyra: $CdO = 0,092$ grm., $K^2.O^2.SO^2 = 0,092$ grm.
- II. 0,2279 grm. förbrändes med kromsyrad blyoxid. $H^2O = 0,0631$ grm.; $CO^2 = 0,3595$ grm.

Beräknadt.			Funnet.	
			I.	II.
C ³⁰	360	43,89 %		43,02
H ²¹	21	2,56		3,07
S ⁶	192	23,41		
O ⁶	96	11,71		
Cd	112	13,66	11,50	
K	39,1	4,77	5,90	
	820,1	100,00		

B. Salter af α) Naftalinthiosulfonsyran.

Lättlösligare än β) föreningarna.

Kalisaltet. α) C¹⁰H⁷SO².S.K + 1aq.

Lättlösligt, kristalliserar ej ur vattenlösning utan kryper upp åt väggarna af kärlet. Löses äfven mycket lätt i alkohol, men fås derur i nålar. Visar dock äfven deri tendens att stiga uppåt väggarna och kristallisera i florescenta grupper. Vattenhalten är dock lika stor i dessa florescerande kristaller som i nålarna.

- I. 0,5675 grm. förlorade vid 100° 0,0371 grm. H²O.
- II. 0,529 grm. *utan aqua* afröks med svafvelsyra: 0,1722 grm. K².O².SO².
- III. 0,3935 grm. förlorade vid 100° 0,0275 grm. H²O.
- IV. 0,4557 förbrändes med kroms. blyoxid: H²O = 0,1325 grm.; CO² = 0,715 grm.

Beräknadt.			Funnet.			
			I.	II.	III.	IV.
C ¹⁰	120	42,84 %				42,79
H ⁷	7	2,50				
S ²	64	22,85				
O ²	32	11,42				
K	39,1	13,96		13,68		
H ² O	18	6,43	6,53		6,98	
(H ⁹		3,21)				3,23
	280,1	100,00				

Natronsaltet. $\alpha)$ $C^{10}H^7SO^2.S.Na. + Xaq.$

$\alpha)$ Sulfonkloriden löses lätt i $Na.S.H$, men saltet är icke kristalliserbart. Såväl då vattenlösningen som alkohollösningen afdunstat i luftpumpklockan, återstår saltet som en seg plåsterlik massa med en ringa del fast inblandning, som ur alkohollösningen afskiljer sig som små, hvita, cirkelrunda korn. Genom pressning mellan filtrerpapper fås det ej torrt, ty det pressas blott in i papperets porer som en såpa. Genom torkning vid 100° fås det i fast form och löses då åter med stark grumling i vatten men klart i alkohol. Det har sålunda ej erhållits rent. En Natrium bestämning visade $13,00\%$, under det formeln fordrar $9,35\%$ Na. För framställande af *Lösligt silfver-natriumdubbelsalt* egnade sig deremot detta salt utmärkt. En stor mängd af den fällning, som $Ag.O.NO^2$ frambringade, löstes åter upp igen i den starkt koncentrerade lösningen, men som vanligt sönderdelades dubbelsaltet vid stående i vacuum. Svarta, metallglänsande hinnor afskildes.

